

YAMANAK, Sadanori et al.

July 8, 2003

BSKB, LLP

703-205-8000

3885-0107P

1 of 1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-198955

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-198955 ]

出 願 人

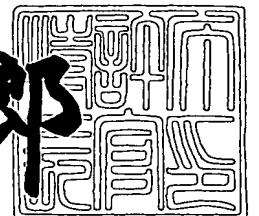
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 6月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3044296

【書類名】 特許願

【整理番号】 154454

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/20  
H01L 33/00

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 山中 貞則

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 土田 良彦

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 小野 善伸

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 家近 泰

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077540

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高野 昌俊

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 060336

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013944

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板及びその製造方法並びに発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $pn$  接合を有するダブルヘテロ構造の発光層を備えた化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板において、

前記発光層に接して設けられる  $p$  型層側の層構造が、前記発光層に接する層から順に、 $In_x Al_y Ga_z N$  ( $x + y + z = 1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ) で表される  $n$  型の第 1 の層と、 $In_u Al_v Ga_w N$  ( $u + v + w = 1$ ,  $0 \leq u \leq 1$ ,  $0 \leq v \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 1$ ) で表される  $p$  型の第 2 の層と、 $In_p Al_q Ga_r N$  ( $p + q + r = 1$ ,  $0 \leq p \leq 1$ ,  $0 \leq q \leq 1$ ,  $0 \leq r \leq 1$ ) で表される  $p$  型の第 3 の層とを含み、かつこれら 3 つの層が互いに接して積層されていることを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板。

【請求項 2】 前記第 1 の層の層厚  $d_1$  (Å) が  $5 \leq d_1 \leq 200$  の範囲内であり、前記第 2 の層の層厚  $d_2$  (Å) が  $5 \leq d_2 \leq 30000$  の範囲内である請求項 1 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を製造するための方法において、

前記第 1 の層の成長温度  $T_1$  と前記第 2 の層の成長温度  $T_2$  との間に、下式

$$T_1 \leq T_2$$

の関係が成り立つようにしたことを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法。

【請求項 4】 前記第 2 の層の成長温度  $T_2$  (°C) と前記第 2 の層の層厚  $d_2$  (Å) との間に、次式

$$5 \leq d_2 \leq 30000 \quad (900 \leq T_2 \leq 1100)$$

$$T_2 \geq 0.4 d_2 + 700 \quad (700 \leq T_2 < 900)$$

で表される関係が満たされるようにして前記第 2 の層を成長させることを特徴とする請求項 3 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法。

【請求項 5】 前記第 1 の層の成長が終了した後、前記第 2 の層及び前記第 3 の層を再成長法により形成するようにした請求項 3 又は 4 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 又は 2 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を用いてなる発光素子。

【請求項 7】 請求項 3、4 又は 5 記載の製造方法を用いて作製した発光素子。

【請求項 8】 p n 接合を有するダブルヘテロ構造の発光層を備えた化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板において、

前記発光層に接して設けられる p 型層側の層構造が、前記発光層に接する層から順に、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$  ( $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) で表される n 型の第 1 の層と、 $\text{In}_u\text{Al}_v\text{Ga}_w\text{N}$  ( $u+v+w=1$ 、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$ ) で表される n 型の第 2 の層と、 $\text{In}_p\text{Al}_q\text{Ga}_r\text{N}$  ( $p+q+r=1$ 、 $0 \leq p \leq 1$ 、 $0 \leq q \leq 1$ 、 $0 \leq r \leq 1$ ) で表される p 型の第 3 の層とを含み、かつ、これら 3 つの層が互いに接して積層されていることを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板。

【請求項 9】 前記第 2 の層の p 型ドーパント濃度が  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下であり、且つ前記第 2 の層の n 型キャリア濃度が  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である請求項 8 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板。

【請求項 10】 前記第 1 の層の層厚  $d_1$  (Å) が  $5 \leq d_1 \leq 200$  の範囲内であり、前記第 2 の層の層厚  $d_2$  (Å) が  $5 \leq d_2 \leq 500$  の範囲内である請求項 8 又は 9 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板。

【請求項 11】 請求項 8、9 又は 10 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を製造するための方法において、

前記第 1 の層の成長温度  $T_1$  と前記第 2 の層の成長温度  $T_2$  との間に、下式

$$T_1 \leq T_2$$

の関係が成り立つようにしたことを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法。

【請求項12】 前記第2の層の成長温度 $T_2$  (°C)と層厚 $d_2$  (Å)との間に、次式

$$T_2 \geq 0.4 d_2 + 700 \quad (5 \leq d_2 \leq 500)$$

$$1150 \geq T_2 \geq 700$$

で表される関係が満たされるようにして前記第2の層を成長させることを特徴とする請求項11記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法。

【請求項13】 前記第1の層の成長が終了した後、前記第2の層及び前記第3の層を再成長法により形成するようにした請求項11又は12記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法。

【請求項14】 請求項8、9又は10記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を用いてなる発光素子。

【請求項15】 請求項11、12又は13の製造方法を用いて作製した発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化物系3-5族化合物半導体薄膜を積層して成る化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板及びその製造方法並びに発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

紫外、青色もしくは緑色の発光ダイオードまたは紫外、青色もしくは緑色のレーザダイオード等の発光素子の材料として、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体が知られている。以下、この一般式中の $x$ 、 $y$ 及び $z$ をそれぞれ $\text{InN}$ 混晶比、 $\text{GaN}$ 混晶比および $\text{AlN}$ 混晶比と記すことがある。該3-5族化合物半導体において、特に $\text{InN}$ を混晶比で10%以上含むものは、 $\text{InN}$ 混晶比に応じて可視領域での発光波長を調整できるため、表示用途に特に重要である。

## 【0003】

ところで、該化合物半導体は混晶比により大きく物性が変化することが知られている。たとえば、Inを含まないGaAlN系混晶は、熱的な安定性に優れ、良好な結晶を得るために1000℃以上の成長温度を用いることができる。他方、Inを含むInGaAlN系では、InN混晶比にもよるが、熱的な安定性が十分でなく、800℃程度の該化合物半導体としては比較的低い温度で成長することが一般的に行われている。このため、可視光領域の発光素子の発光層を構成する成長層として重要なInGaAlN系混晶の成長層は低い温度で成長させており、熱的安定性において十分でない場合が多い。

## 【0004】

一方、発光層の成長後にはこの上にp型層を成長させることになるが、p型層の成長はより高い成長温度にする必要があるため、この高い成長温度から熱的に不安定である発光層を護る目的で耐熱性の大きな保護層を発光層の上に一旦成長させ、この保護層の上にp型層を高い成長温度で成長させる方法が従来から採用されている。

## 【0005】

この保護層は、上述した発光層の保護作用のみでなく発光素子の発光特性に大きな影響を与える重要な層である。すなわち、保護層の上に形成されたp型層から発光層にホールを有効に注入し、発光層の下側から発光層に注入される電子と該ホールとによって発光再結合を引き起こす作用に深く関与しているものである。したがって、p型層側から発光層へのホールの注入効率を高めるために、保護層はp型伝導性またはキャリア濃度の低いn型伝導性を有することが望ましいのである。

## 【0006】

しかしながら、Alを含む保護層を発光層の成長温度と同じ温度で成長する場合には、保護層の結晶性が十分でなく、結晶欠陥を多数含んで通常キャリア濃度の高いn型伝導性を示す。このため、発光層へのホールの注入効率が低下し、高い発光効率を得られにくいという問題点を有している。

## 【0007】

すなわち、保護層及び p 型層の各成長条件は、保護機能の強化とホールの注入効率維持の 2 つの観点から最適化する必要があるので、保護層には、発光層を熱的に保護すると共に、高い結晶品質を保ったまま p 型層から発光層へのホール注入を効率良く行わせるべく伝導性を制御することが要求されている。

## 【 0 0 0 8 】

この要求を解決するため、従来において、(1) AlGa<sub>N</sub> 保護層を成長させた後、p 型 Ga<sub>N</sub> 層 (コンタクト層) の成長温度まで昇温してから p 型 Ga<sub>N</sub> 層を成長させる方法、(2) 保護層を Al を含まない低温成長で済む Ga<sub>N</sub> 層とし、これにより保護層の結晶性を向上させ、バックグラウンド型キャリア濃度をやや低めにするようにした方法等が公知である。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、(1) の従来方法によると、p 型 Ga<sub>N</sub> 層 (コンタクト層) の成長中における熱劣化を防ぐために保護層には一定以上の膜厚が必要とされ、これによる膜厚の増大により p-n 接合界面が発光層から離れ、発光層へのホールの注入効率が低下するという問題点を有している。

## 【 0 0 1 0 】

また、Al 組成が低下するにつれて、AlGa<sub>N</sub> 層の保護層としての働きが低下するので、(2) の Ga<sub>N</sub> を保護層とする従来方法による場合には、やはりその膜厚を厚くしなければならず、発光効率の向上を期待することができない。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、従来技術における上述の問題点を解決することができる、化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板及びその製造方法並びにこれらを用いた発光素子を提供することにある。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、保護層による発光層の保護機能を損なうことなく、発光層へのホールの注入効率を充分なものとするようにした化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板及びその製造方法並びに発光素子を提供することにある。



## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するため、保護層と p 型層との間に中間層を挿入することにより、保護層の層厚を薄くしても十分な保護機能が得られるようにし、これにより p 型層を発光層に近づけてホール注入効率を高めて発光効率を向上させるようにしたものである。

## 【0014】

請求項 1 の発明によれば、pn 接合を有するダブルヘテロ構造の発光層を備えた化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板において、

前記発光層に接して設けられる p 型層側の層構造が、前記発光層に接する層から順に、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$  ( $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ) で表される n 型の第 1 の層と、 $\text{In}_u\text{Al}_v\text{Ga}_w\text{N}$  ( $u+v+w=1$ ,  $0 \leq u \leq 1$ ,  $0 \leq v \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 1$ ) で表される p 型の第 2 の層と、 $\text{In}_p\text{Al}_q\text{Ga}_r\text{N}$  ( $p+q+r=1$ ,  $0 \leq p \leq 1$ ,  $0 \leq q \leq 1$ ,  $0 \leq r \leq 1$ ) で表される p 型の第 3 の層とを含み、かつこれら 3 つの層が互いに接して積層されていることを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板が提案される。

## 【0015】

請求項 2 の発明によれば、請求項 1 の発明において、前記第 1 の層の層厚  $d_1$  (Å) が  $5 \leq d_1 \leq 200$  の範囲内であり、前記第 2 の層の層厚  $d_2$  (Å) が  $5 \leq d_2 \leq 30000$  の範囲内である化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板が提案される。

## 【0016】

請求項 3 の発明によれば、請求項 1 又は 2 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を製造するための方法において、

前記第 1 の層の成長温度  $T_1$  と前記第 2 の層の成長温度  $T_2$  との間に、下式

$$T_1 \leq T_2$$

の関係が成り立つようにしたことを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法が提案される。

【0017】

請求項4の発明によれば、請求項3の発明において、前記第2の層の成長温度  $T_2$  (°C) と前記第2の層の層厚  $d_2$  (Å) との間に、次式

$$5 \leq d_2 \leq 30000 \quad (900 \leq T_2 \leq 1100)$$

$$T_2 \geq 0.4 d_2 + 700 \quad (700 \leq T_2 < 900)$$

で表される関係が満たされるようにして前記第2の層を成長させることを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法が提案される。

【0018】

請求項5の発明によれば、請求項3又は4の発明において、前記第1の層の成長が終了した後、前記第2の層及び前記第3の層を再成長法により形成するようにした化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法が提案される。

【0019】

請求項6の発明によれば、請求項1又は2記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を用いてなる発光素子が提案される。

【0020】

請求項7の発明によれば、請求項3、4又は5記載の製造方法を用いて作製した発光素子が提案される。

【0021】

請求項8の発明によれば、pn接合を有するダブルヘテロ構造の発光層を備えた化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板において、

前記発光層に接して設けられるp型層側の層構造が、前記発光層に接する層から順に、 $\text{In}_x \text{Al}_y \text{Ga}_z \text{N}$  ( $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ) で表されるn型の第1の層と、 $\text{In}_u \text{Al}_v \text{Ga}_w \text{N}$  ( $u+v+w=1$ ,  $0 \leq u \leq 1$ ,  $0 \leq v \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 1$ ) で表されるn型の第2の層と、 $\text{In}_p \text{Al}_q \text{Ga}_r \text{N}$  ( $p+q+r=1$ ,  $0 \leq p \leq 1$ ,  $0 \leq q \leq 1$ ,  $0 \leq r \leq 1$ ) で表されるp型の第3の層とを含み、かつ、これら3つの層が互いに接して積層されていることを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板が提案される。

【0022】

請求項 9 の発明によれば、請求項 8 の発明において、前記第 2 の層の p 型ドーパント濃度が  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下であり、且つ前記第 2 の層の n 型キャリア濃度が  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板が提案される。

## 【 0 0 2 3 】

請求項 1 0 の発明によれば、請求項 8 又は 9 の発明において、前記第 1 の層の層厚  $d_1$  (Å) が  $5 \leq d_1 \leq 200$  の範囲内であり、前記第 2 の層の層厚  $d_2$  (Å) が  $5 \leq d_2 \leq 500$  の範囲内である化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板が提案される。

## 【 0 0 2 4 】

請求項 1 1 の発明によれば、請求項 8、9 又は 1 0 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を製造するための方法において、

前記第 1 の層の成長温度  $T_1$  と前記第 2 の層の成長温度  $T_2$  との間に、下式

$$T_1 \leq T_2$$

の関係が成り立つようにしたことを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法が提案される。

## 【 0 0 2 5 】

請求項 1 2 の発明によれば、請求項 1 1 の発明において、前記第 2 の層の成長温度  $T_2$  (°C) と層厚  $d_2$  (Å) との間に、次式

$$T_2 \geq 0.4 d_2 + 700 \quad (5 \leq d_2 \leq 500)$$

$$1150 \geq T_2 \geq 700$$

で表される関係が満たされるようにして前記第 2 の層を成長させることを特徴とする化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法が提案される。

## 【 0 0 2 6 】

請求項 1 3 の発明によれば、請求項 1 1 又は 1 2 の発明において、前記第 1 の層の成長が終了した後、前記第 2 の層及び前記第 3 の層を再成長法により形成するようにした化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板の製造方法が提案される。

## 【 0 0 2 7 】

請求項 1 4 の発明によれば、請求項 8、9 又は 1 0 記載の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を用いてなる発光素子が提案される。

【 0 0 2 8 】

請求項 1 5 の発明によれば、請求項 1 1、1 2 又は 1 3 の製造方法を用いて作製した発光素子が提案される。

【 0 0 2 9 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態の一例につき詳細に説明する。

【 0 0 3 0 】

図 1 は、本発明の実施の形態の一例を示す発光素子の層構造図である。図 1 に示す発光素子は、本発明による化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を用いて製作されたものである。

【 0 0 3 1 】

発光素子 2 0 の層構造について説明すると、サファイア基板 1 上には、低温 GaN バッファ層 2、n 型 GaN : Si 層 3、n 型 GaN : Si 層 4、及び GaN 層 5 が MOVPE 法によるエピタキシャル成長により順次積層されて形成されている。GaN 層 5 の上には AlGaIn 層 6 が形成され、AlGaIn 層 6 の上には発光層 7 が形成されている。AlGaIn 層 6 及び発光層 7 もまた、MOVPE 法によるエピタキシャル成長により順次積層されたものである。

【 0 0 3 2 】

なお、本実施の形態では、基板としてサファイア基板を用いたが、使用する基板に関して特に制限はなく、サファイアその他、例えば、SiC、埋め込み成長により転位密度を低減させた GaN 基板、Si 上 GaN 基板、フリースタンディング GaN 基板、AlN 基板等を用いることができる。また、バッファ層は低温 GaN バッファ層に限定されるものでなく、例えば、低温 AlN バッファ、低温 AlGaIn バッファ、低温 InGaAlN バッファ等を用いることができる。

【 0 0 3 3 】

発光層 7 は、InGaIn 層 7 A と GaN 層 7 B とを繰り返し 4 組成長させてなる多重量子井戸構造の上に InGaIn 層 8 を成長させて成る、pn 接合を有する

ダブルヘテロ構造となっている。InGa<sub>N</sub>層8の成長温度は780℃である。発光層7の上には、第1の層、第2の層及び第3の層からなる3層構造のp型層側の層が発光層7に接して設けられている。すなわち、本実施の形態では、発光層7に接して設けられるp型層側の層構造が、発光層7に接する層から順に、n型AlGa<sub>N</sub>層（第1の層）9、AlGa<sub>N</sub>:Mg層（第2の層）10、及びGa<sub>N</sub>:Mg層（第3の層）11から成っており、且つこれら3つの層が互いに接して積層されている。

## 【0034】

ここで、第1の層はInGa<sub>N</sub>層8の成長温度である780℃と同じ温度でMOVPE法により結晶成長させたn型AlGa<sub>N</sub>層9である。第2の層はAlGa<sub>N</sub>:Mg層10であり、n型AlGa<sub>N</sub>層9の成長温度よりも高い1000℃でMOVPE法により結晶成長させたものである。第3の層はGa<sub>N</sub>:Mg層11であり、AlGa<sub>N</sub>:Mg層10の成長温度よりもさらに高い1040℃でMOVPE法により結晶成長させたものである。

## 【0035】

本実施の形態では、第2の層であるAlGa<sub>N</sub>:Mg層10及び第3の層であるGa<sub>N</sub>:Mg層11は、低抵抗のp型層とされている。そして、n型Ga<sub>N</sub>:Si層4にはオーミックn電極12が設けられており、Ga<sub>N</sub>:Mg層11にはオーミックp電極13が設けられている。

## 【0036】

発光素子20は、以上説明した層構造を有しているが、発光素子20は、サファイア基板1の上に上述の如き層構造が形成された化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を先ず製作し、このエピタキシャル基板を用いて、図1に示すような形態に作製されたものである。

## 【0037】

発光素子20は、発光層7に接して、3層構造のp型層側の構造を設け、これにより、第1の層であるn型AlGa<sub>N</sub>層9が保護層として働き、第3の層であるGa<sub>N</sub>:Mg層11がコンタクト層として働くと共に、第2の層であるAlGa<sub>N</sub>:Mg層10がこれらの中間に設けられて中間層となり、この中間層を設け

たことにより、n型AlGa<sub>N</sub>層9の層厚を薄くしてもInGa<sub>N</sub>層8をその上側の層の成長時の熱から十分に保護することができ、これによりGa<sub>N</sub>:Mg層11を発光層7に近づけて発光層7へのホールの注入効率を高め、発光効率を向上させることができるようにしたものである。

## 【0038】

なお、図1に示した実施の形態では、第2の層であるAlGa<sub>N</sub>:Mg層10の伝導性をp型としたが、第2の層の伝導性はp型に限定されるものではなく、n型としてもよい。第2の層をn型の化合物半導体層とすることは、成長条件を変更することで可能である。第2の層として、p型のAlGa<sub>N</sub>:Mg層10の代わりにn型のAlGa<sub>N</sub>:Mg層を用いた場合であっても、図1に示した実施の形態の場合と同様にして、InGa<sub>N</sub>層7A及び8をその上側の層の成長時の熱から効果的に保護することができ、発光層7へのホールの注入効率を高めて発光効率を向上させることができる。

## 【0039】

次に、第1～第3の層を含んで構成されるp型層側の各層について一般的に説明する。

## 【0040】

第1の層9は、発光層7のp型層の側に設けられる層であるから、本来は発光効率を向上させるためにp型または低濃度のn型の伝導性を有することが望ましい。しかし、第1の層9の成長温度は耐熱性の低いInを含む発光層7の結晶性を劣化させないように通常は、発光層7と同じ比較的低い温度（本実施の形態では780℃）とするため、ドーピングを行わずとも結晶欠陥に由来すると考えられるn型キャリアによるn型の導電性を有する。p型ドーパントを利用してn型電荷の補償を行ない低濃度のn型あるいはp型の層にすることは、低い成長温度のため実際上は非常に困難である。

## 【0041】

またp型ドーパント原料は反応炉に残留しやすく、p型ドーパント原料を用いた成長よりも後の成長で作製する発光層の品質に悪影響を及ぼす場合があることがいわゆるメモリー効果として知られている。したがってp型ドーパントのメモ

リー効果の小さい反応炉の設計や、p型ドーパント原料を使用する炉と、主に発光層までを成長するためのp型ドーパント原料を使用しない炉の複数の炉を利用して結晶成長を行なうことが有効である。第1の層であるn型AlGaIn層9は発光層7の次に成長する保護層であるからp型ドーパント原料を使用しない炉で成長するのが好ましい。p型ドーパント原料を使用しないと上記の理由で第1の層はn型になりやすいため、本実施の形態においては、第1の層であるn型AlGaIn層9をn型としている。しかし、上記説明から判るように、結晶成長条件によっては第1の層9の伝導性をp型とすることもできる。

## 【0042】

第1の層9のAl組成は、高すぎると表面平坦性などの結晶性を損ない、低すぎると保護機能が低下して必要な層厚が厚くなり発光効率を損なうため、好ましい範囲がある。そのAl組成は、概ね0～0.5の範囲内とするのが好ましい。好ましいAl組成の範囲は、第1の層9の層厚、第2の層10の成長温度に依存し、第1の層9の層厚が薄いほど、第2の層10の成長温度が高くなるほど、Al組成を高くして保護機能を強化する必要がある。

## 【0043】

第1の層9の層厚は、厚すぎると結晶性を損ない、また、ホールの注入効率が低下するので発光効率が低下し、薄すぎると保護機能が低下して発光層が劣化するため、好ましい範囲がある。第1の層9の層厚は、概ね5Å～200Åの範囲内であるのが好ましい。この好ましい層厚の範囲は、第1の層9のAl組成、第2の層10の成長温度に依存し、第1の層9のAl組成が小さいほど十分な保護機能を発現させるために層厚を厚くする必要があり、第2の層10の成長温度が高くなるほど、発光層の高温による劣化を防ぐために層厚を厚くする必要がある。

## 【0044】

次に第2の層について説明する。第2の層10のAl組成は、キャリア閉じ込めを有効にして発光特性向上をする観点からは、発光層に対して伝導帯におけるポテンシャル障壁を大きくできるように、高い方が良い。しかし第2の層10のAl組成が高すぎると結晶性を損ない、p型化あるいは低濃度のn型の実現が難

しくなり、ホールの注入効率を損なう。したがって第2の層10のA1組成には好ましい範囲がある。第2の層10のA1組成は、概ね0.001~0.3の範囲内であるのが好ましい。この好ましいA1組成の範囲は、成長温度、p型ドーパント供給量、層厚に依存する。成長温度を低くするほど、結晶欠陥によりn型化しやすくなり、ホールの注入効率が低下するので、これを防止するためにA1組成を小さくして結晶性を良好に保つ必要がある。同様にp型ドーパント供給量を小さくするほど、n型化しやすくなりホールの注入効率が低下するので、これを防止するために、A1組成を小さくして結晶のn型化を抑制する必要がある。層厚が厚いほど格子不整合による歪の増大により結晶性低下のおそれがあるので、これを防止するためにA1組成を小さくする必要がある。

## 【0045】

次に、第2の層10の層厚について説明する。第2の層10は、発光層7のp型層の側に設けられる、3層構造のp型層の第2の層を構成するものであり、この第2の層の伝導性はn型、p型のいずれでもよいことは既に説明した通りである。したがって、ここでは、第2の層の伝導性がn型である場合とp型である場合とに場合を分けながら第2の層の層厚について説明する。

## 【0046】

第2の層の層厚は、n型の場合には層厚が厚すぎると、結晶品質が低下しやすく、ホールの発光層7への注入効率が低下して発光効率を損なう場合があるため基本的には薄い方が良く、好ましい層厚の範囲がある。第2の層がp型の場合にも、層厚が厚すぎると結晶品質を損なうので好ましい層厚の範囲がある。ただしp型の場合には発光効率に対する影響がn型の場合ほど顕著ではないので好ましい層厚の範囲は広い。n型の場合の好ましい層厚 $d_2$ の範囲は概ね5Å~500Åである。p型の場合の好ましい層厚 $d_2$ の範囲は概ね5Å~30000Åである。ここで、層厚 $d_2$ の厚さが薄すぎると製造上再現性を確保するのが難しくなるので、概ね5Å程度の厚さは必要と考えられる。n型の場合の上限値は、ホールの注入効率の低下による光出力の低下が大きくなならない範囲として実験的に求められる。p型の場合の上限値は結晶品質の低下を生じない限度、あるいは生産効率を低下させない範囲という要件から決められる。



## 【0047】

第2の層の好ましい層厚の範囲は、第2の層の成長温度、Al組成、p型ドーパント供給量に依存する。n型の場合には、成長温度が低いほど、p型ドーパント供給量が少ないほど、Al組成が高いほど、n型キャリア濃度が高くなり、発光層へのホールの注入効率が低下し、発光効率が低下する場合があるのでこれを防ぐために層厚を薄くする必要がある。x軸を第2の層の層厚 $d_2$ 、y軸を第2の層の成長温度 $T_2$ とすると、次式で示される領域が、n型の場合の第2の層の層厚と成長温度の好ましい範囲である。

$$5 \leq d_2 \leq 500$$

$$T_2 \geq 0.4 d_2 + 700$$

$$1150 \geq T_2 \geq 700$$

## 【0048】

p型の場合には、成長温度が低いほど、Al組成が高いほど、結晶品質が低下する場合があるので、発光効率を低下させないために層厚を薄くする必要がある。x軸を第2の層の層厚 $d_2$ 、y軸を第2の層の成長温度 $T_2$ とすると、次式で示される領域が、p型の場合の第2の層の層厚と成長温度の好ましい範囲である。

$$0.4 d_2 + 700 \leq T_2 \leq 1150 \quad (5 \leq d_2 \leq 500)$$

$$900 \leq T_2 \leq 1150 \quad (500 \leq d_2 \leq 3000)$$

## 【0049】

次に、第2の層10の伝導性制御とキャリア濃度、及び成長温度について説明する。ここでも、第2の層10の層厚についての説明の場合と同様の理由で、必要に応じて、第2の層の伝導性がn型である場合とp型である場合とに場合を分けながら第2の層の伝導性制御とキャリア濃度、及び成長温度について説明する。

## 【0050】

第2の層の伝導性は、p型でもn型でもよいことは既述の通りである。第2の層の伝導性がp型の場合には、キャリア濃度の好ましい範囲は特になく、技術的に実現可能な範囲であればよく、概ね $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であ

る。第2の層の伝導性がn型の場合には、キャリア濃度の好ましい範囲はホールの注入効率を損なわないためにできるだけ小さい方が良く、概ね  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  である。

## 【0051】

キャリア濃度の制御は、成長温度、II/III 比（p型ドーパントとIII 族原料の供給比、III 族原料供給量を一定の場合はp型ドーパント供給量）、V/III 比（III 族原料とV族原料の比）の制御により行うことができる。

## 【0052】

第2の層がp型の場合でもn型の場合でも、成長温度が高いほど、結晶品質が向上するためキャリア濃度の制御が容易になる。特にn型の場合には、成長温度が高いほど、伝導性制御に必要なp型ドーパント供給量が少なくてすむ。

## 【0053】

好ましいII/III 比、好ましいV/III 比の範囲に関しては、反応炉の形状、サイズ、原料ガスの流れのパターン、成長温度、圧力などの条件に依存して大きく変化するため一般的な数値限定をすることは意味がない。一般的な傾向として、成長温度が高いほど好ましいII/III 比の範囲は小さい側に広がる。

## 【0054】

次に、第2の層の成長温度についてより詳しく説明する。第2の層の成長温度は、第1の層であるn型AlGaIn層9の保護機能を保ち発光層7に害を与えないために発光層7の成長温度に近いほど良いが、一方第2の層の結晶品質の向上、伝導性制御のためには高い成長温度の方が良く、従って第2の層の成長温度には好ましい温度範囲がある。好ましい温度範囲は概ね700℃から1150℃である。

## 【0055】

第2の層の好ましい成長温度範囲は第1の層の層厚及びAl組成、第2の層のAl組成、p型ドーパント供給量に依存して変化する。第1の層の層厚が厚いほどまた第1の層のAl組成が大きいほど発光層を保護する機能が高まるので第2の層の好ましい成長温度範囲を高い側にシフトさせ、第2の層をより高品質の結晶にすることができる。一方、第2の層のAl組成が高いほど伝導性制御が困難

になるので、第2の層のAl組成が高くなるにつれて、第2の層の好ましい成長温度の範囲は、伝導性制御がより容易になる高い成長温度側にシフトさせる必要がある。また第2の層のp型ドーパント供給量を少なくするほど第2の層においてp型が得にくくなるため、p型あるいは低濃度のn型を得るために第2の層の好ましい成長温度を高くする必要がある。

## 【0056】

3-5族化合物半導体を用いて発光素子を作製する場合、p型ドーパントのドーピング工程は必要不可欠な工程である。しかし、p型ドーパント原料は反応炉内に残留しいわゆるメモリー効果を引き起こし、次の成長に悪影響を与える。具体的には、反応炉内に新しい基板をセットして次のエピタキシャル成長工程を実施する場合、前工程で残留しているp型ドーパント原料のためにこの基板上に形成される発光層の結晶性を損なうほか、p型濃度の制御を困難にするなどの不具合を生じさせることになる。

## 【0057】

メモリー効果によって引き起こされるこれらの不具合を回避するため、p型ドーパント原料を使用する反応炉とp型ドーパント原料を使用しない反応炉の2つを利用して図1に示す如き発光素子構造エピタキシャル基板を成長させる方法、所謂再成長法を用いることができる。

## 【0058】

具体的に説明すると、図1に示す層構造の化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を製造する場合、第1の層であるn型AlGaIn層9を成長した後で、一旦基板を反応炉から取り出し、第2の層であるAlGaIn:Mg層10以降の成長をp型ドーパント原料を使用する別の反応炉で成長することによりメモリー効果を回避し、安定して特性のよいエピタキシャル基板を作製することができる。

## 【0059】

第3の層として形成されたGaIn:Mg層11は、n型GaIn層13とオーミックコンタクトを取るためのp型の層である。InGaIn層8の上に3層構造のp型層を設けることの本発明による意義は、上記した説明の通り、第1の層及び

第2の層であるn型AlGa<sub>0.15</sub>N層9及びAlGa<sub>0.15</sub>N:Mg層10の構造、成長条件を規定するところにあり、第3の層以降に形成される層に関しては任意の構造でよい。従って、例えばGa<sub>0.45</sub>N:Mg層11に関しては1層構造でもよいが、p型キャリア濃度を变化させた複数の層からなる積層構造や組成を変化させた複数の層からなる積層構造でも良い。また複数の層の最表面を高濃度のp型薄膜層にした積層構造であっても良い。

## 【0060】

## 【実施例】

## (実施例1)

図1に示した層構造の発光素子を、サファイア基板上でMOVPE法を用いた結晶成長による成膜を行って、次のようにして製作した。まず、サファイア基板1を用意し、化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を製造する。サファイア基板1をMOVPE成長炉内にセットし、サファイア基板1上に、NH<sub>3</sub> およびMO (TMG)、シランを原料に用いると共に、H<sub>2</sub> をキャリアガスとして用い、Ga<sub>0.45</sub>Nの薄膜層を低温Ga<sub>0.45</sub>Nバッファ層2として成長させ、つづいて1040℃でn型Ga<sub>0.45</sub>N:Si層3を成長した。

## 【0061】

しかる後、サファイア基板1を一旦MOVPE成長炉から取り出し、所定の検査を行った後再びMOVPE成長炉に戻し、NH<sub>3</sub> およびMO (TMG、TMA、TMI)、シランを原料に用い、H<sub>2</sub> をキャリアガスとして用いることにより、n型Ga<sub>0.45</sub>N:Si層3上に1040℃の成長温度でn型Ga<sub>0.45</sub>N:Si層4を形成し、さらに、n型Ga<sub>0.45</sub>N:Si層4上にアンドープGa<sub>0.45</sub>N層5を形成した。アンドープGa<sub>0.45</sub>N層5の形成後、反応炉温度を下げて780℃とし、N<sub>2</sub> をキャリアガスとしてAlGa<sub>0.15</sub>N層6を形成すると共に、さらに、InGa<sub>0.45</sub>N層7AとGa<sub>0.45</sub>N層7Bとを4組積層した上にInGa<sub>0.45</sub>N層8を成長させて発光層7を形成した。InGa<sub>0.45</sub>N層8の成長後、第1の層としてAl組成0.15のn型AlGa<sub>0.15</sub>N層9 (アンドープであるがn型の層) を110Å成長させ、基板をMOVPE成長炉から取り出した。

## 【0062】

次に、この基板を別のMOVPE成長炉にセットし、 $\text{NH}_3$  およびMOを原料に用い、 $\text{N}_2$  をキャリアガスとし、Al組成0.05のAlGa $\text{N}:\text{Mg}$ 層11を第2の層として成長させた。ここで、Mg原料のEtCp2Mgの供給量を600sccmとし、1000℃にて250Å成長させた後、反応炉温度を1040℃に上げて、第3の層としてGa $\text{N}:\text{Mg}$ 層11を成長させ、これにより化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板とし、これを成長炉から取り出した。

## 【0063】

上述の如くして製造された化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を $\text{N}_2$ 雰囲気下800℃で20分の熱処理を行ないAlGa $\text{N}:\text{Mg}$ 層10（第2の層）、及びGa $\text{N}:\text{Mg}$ 層11（第3の層）を低抵抗のp型層にした。

## 【0064】

次に表面にフォトリソグラフィによりp電極用パターンを形成し、NiAuを真空蒸着により堆積し、リフトオフにより電極パターンを形成した後、熱処理してオーミックp電極13を作製した。次にフォトリソグラフィによりマスクパターンを形成し、ドライエッチングによりn層が露出するようにエッチングを行った。マスクを除去した後、ドライエッチング面上にフォトリソグラフィによりn電極用パターンを形成し、真空蒸着によりAlを堆積した後、リフトオフにより電極パターンを形成しn電極12とした。なおp電極13の電極面積は $3.14 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ である。

## 【0065】

上述の如くして、先ず化合物半導体発光素子用エピタキシャル基板を製造してから、このエピタキシャル基板を用いて化合物半導体発光素子を製作し、こうして得られた発光素子に電圧を印加してウェハ状態で発光特性を調べたところ、順方向に20mAで光度1505mcd、逆方向バイアスが5Vでリーク電流0.25nAであり優れた発光特性を示した。

## 【0066】

上記条件で成長した第2の層の伝導性を評価するために、サファイア基板上にアンドープGa $\text{N}$ を約3 $\mu$ 成長した試料の上に、上記と同一成長条件の第2の層を約0.3 $\mu$ m成長した。この試料の伝導型とキャリア濃度を電解液を利用した

CV測定法により評価したところp型で $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0067】

(実施例2～8、比較例1～3)

AlGaIn:Mg層の成長条件の中で成長温度、層厚、Al組成、Mg供給量を種々変化させたことを除いて実施例1と同じ方法で発光素子を作製した。これらの発光素子の成長条件と特性を図2にまとめて示した。

実施例4、6、7、8では、第2の層であるAlGaIn:Mgにp型ドーパントをドーピングしているが、n型の導伝性を示し、n型キャリア濃度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下となっており、請求項9の内容となっている。

【0068】

ここで、比較例1は、第2の層の層厚dの値を好適な範囲外の750Åとしたもので、このときの光度は、層厚を除いた他の条件が同一である実施例4と比較して著しく劣っているのが判る。すなわち第2の層の層厚を250Åから750Åと3倍にすることで、光度は約1/4に低下してしまうことが判る。

【0069】

比較例2も、その層厚を750Åと厚くしたもので、層厚以外の成長条件が同一である実施例5の場合と比較すると、光度が約1/4程度に低下していることが判る。

【0070】

比較例3も、その層厚を750Åと厚くしたもので、層厚以外の成長条件が同一である実施例6の場合と比較すると、光度が約1/4程度に低下していることが判る。

【0071】

図3は、図2に示すデータのうち、Mg供給量が600 sccmでAl組成が0.05の場合のデータの光度を、横軸に層厚(Å)をとり、縦軸に成長温度(°C)をとってグラフにしたものである。丸の中の数字は光度(mcd)である。

【0072】

実施例2の光度は405 mcdであり、実施例6の光度は334 mcdであり、略等しく、この2つの測定点を結んだ線分を含むその上方の領域のデータは光

度が実用に耐える程度に高く、この線分より下の領域にあるデータは実用的でない光度となっている。したがって、成長温度を  $T$ 、層厚を  $d$  としたときのこの線分を含む上方の領域を示す実験式は

$$T - 800 \geq 2(d - 250) / 5$$

となる。よって、 $T$  と  $d$  との間の関係を

$$T \geq 0.4d + 700$$

で表すことができる。

#### 【0073】

すなわち、第2の層を、その成長温度が、層厚  $d$  の0.4倍に700を加えた値以上で成長させることが、良好な光度を確保するために必要であることを示している。

#### 【0074】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、上述の如く、発光層に接して設けられる  $p$  型層の層構造を、保護層（第1の層）と  $p$  型層（第3の層）との間に中間層（第2の層）を挿入した3層構造とすることにより層構造の最適化を図ると共に、それらの成長条件を最適化することで、発光層を保護する機能を損なわずに  $pn$  接合付近の結晶性を向上させ、ホールを注入しやすくすることができるので、保護層の層厚を薄くしても十分な保護機能が得られ、ホールの注入効率を高めて発光効率の向上を図ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の実施の形態の一例を示す層構造図。

#### 【図2】

本発明の実施例及び比較例のデータを示す図。

#### 【図3】

図2に示したデータに基づく第2の層の層厚と成長温度と発光特性との間の関係を示すグラフ。

##### 【符号の説明】

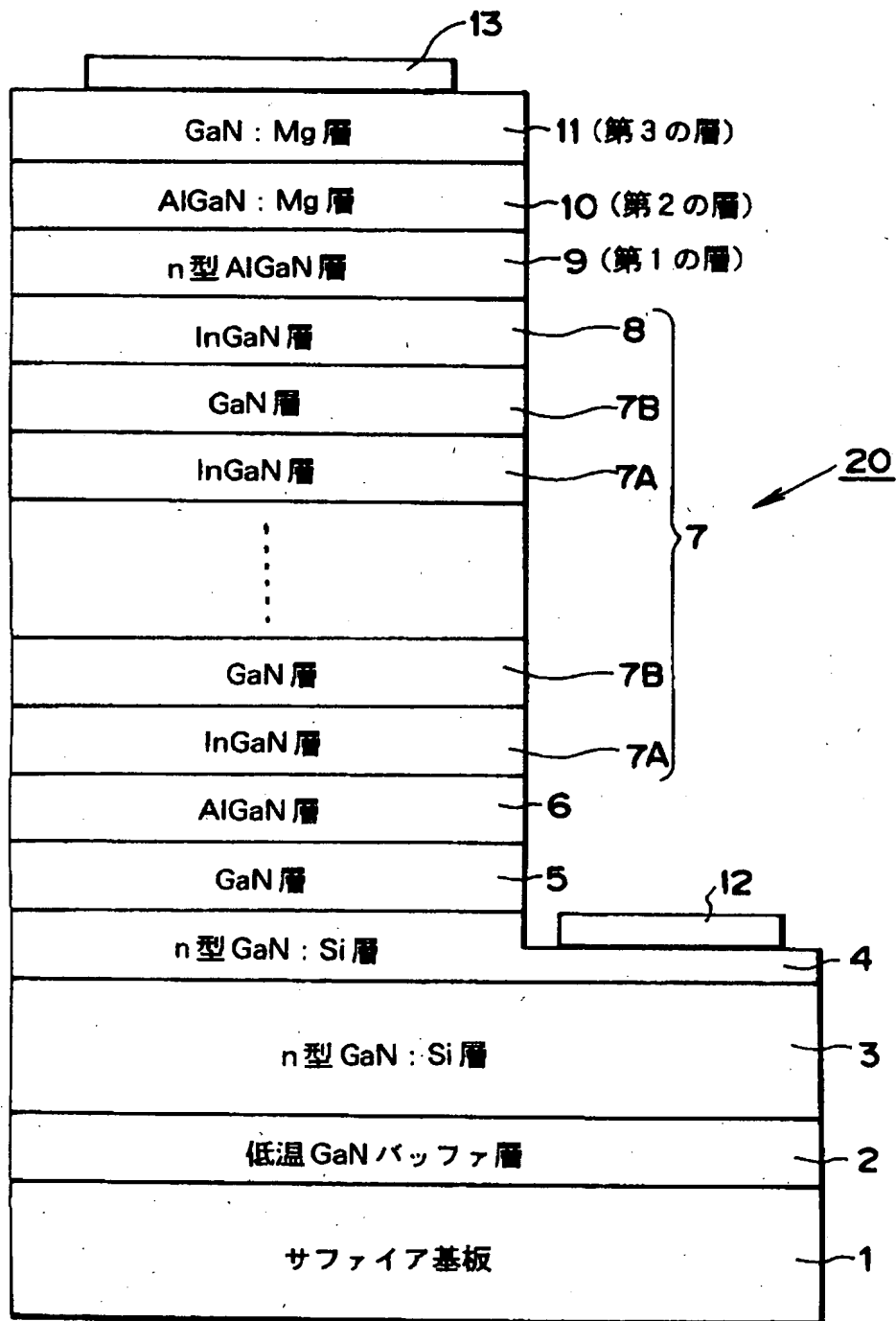
- 1 サファイア基板
- 7 発光層
- 9 n型AlGa<sub>N</sub>層
- 10 AlGa<sub>N</sub>:Mg層
- 11 Ga<sub>N</sub>:Mg層
- 20 発光素子



【書類名】

図面

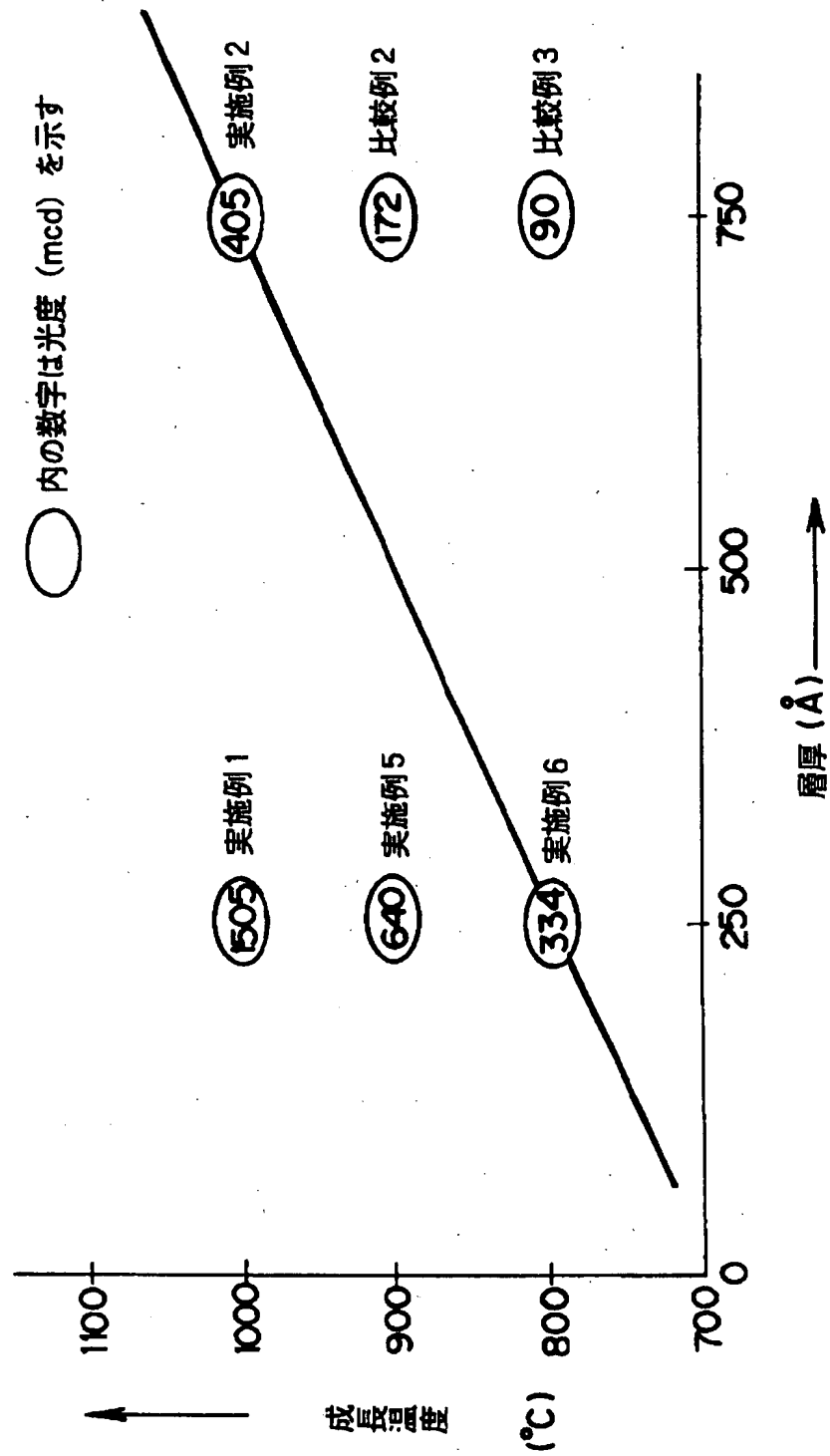
【図 1】



【図 2】

	第1の層 の層厚 A	第2の層の成長条件					第2の層の特性		発光特性
		成長温度 ℃	層厚 A	Al組成	Mg 供給 sccm	伝導型	キャリア 濃度 cm <sup>-3</sup>		
実施例 1	110	1000	250	0.05	600	p	6 x 10 <sup>18</sup>	1505	
実施例 2	110	1000	750	0.05	600	p	6 x 10 <sup>18</sup>	405	
実施例 3	110	1000	250	0.05	300	p	3 x 10 <sup>18</sup>	1459	
実施例 4	110	1000	250	0.05	100	n	1 x 10 <sup>17</sup>	280	
比較例 1	110	1000	750	0.05	100	n	1 x 10 <sup>17</sup>	75	
実施例 5	110	900	250	0.05	600	p	5 x 10 <sup>16</sup>	640	
実施例 6	110	800	250	0.05	600	n	5 x 10 <sup>15</sup>	334	
比較例 2	110	900	750	0.05	600	p	5 x 10 <sup>16</sup>	172	
比較例 3	110	800	750	0.05	600	n	5 x 10 <sup>15</sup>	90	
実施例 7	110	800	250	0.15	600	n	5 x 10 <sup>15</sup>	499	
実施例 8	55	800	250	0.15	600	n	5 x 10 <sup>15</sup>	707	

【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光層の保護機能を損なうことなしに発光効率を向上させること。

【解決手段】 発光層 7 に接して第 1 乃至第 3 の層から成る 3 層構造の p 型層を設ける。第 1 の層である n 型 AlGaIn 層 9 が保護層として働き、第 3 の層である GaN:Mg 層 11 がコンタクト層として働くと共に、第 2 の層である AlGaIn:Mg 層 10 がこれらの中に設けられて中間層となり、この中間層を設けたことにより、n 型 AlGaIn 層 9 の層厚を薄くしても InGaIn 層 8 をその上側の層の成長時の熱から十分に保護することができ、これにより GaN:Mg 層 11 を発光層 7 に近づけて発光層 7 へのホールの注入効率を高め、発光効率を向上させることができるようにした。

【選択図】 図 1

特2002-198955

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-198955
受付番号	50200998249
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 7月 9日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月 8日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 8日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社